

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭60-141738

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 08 L 9/02  
//C 08 L 9/02  
83:08)

識別記号

庁内整理番号

6681-4J

⑬ 公開 昭和60年(1985)7月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 ゴム組成物

⑮ 特 願 昭58-249825

⑯ 出 願 昭58(1983)12月29日

⑰ 発 明 者 堀 田 透 大宮市三橋1丁目840番地 藤倉ゴム工業株式会社大宮工場内

⑱ 出 願 人 藤倉ゴム工業株式会社 東京都品川区西五反田2丁目11番20号

⑲ 代 理 人 弁理士 羽 鳥 修

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

## ゴム組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 共役ジエン単位部分が少なくとも50%水素化された部分水素化不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合ゴムにフロロシリコンゴムをブレンドしてなる、ゴム組成物。

(2) 部分水素化不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合ゴムが部分水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴムであり、フロロシリコンゴムが3, 3, 3-トリフロロプロピルメチルポリシロキサンである、特許請求の範囲第(1)項記載のゴム組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、架橋させることにより、圧縮永久歪性、耐ガソリン性、耐寒性及び耐酸敗ガソリン性等に優れ、特にダイヤフラムの構成材料として好適な架橋ゴムを形成するゴム組成物に関するものである。

自動車のキャブレター等に用いられるダイヤフラムは、自動車の重要保安部品の一つであり、その欠陥は直ちに事故の原因となるため、ダイヤフラムには、耐熱老化性、圧縮永久歪性、耐寒性及び耐ガソリン性等の種々の性能が要求される。

一方、近年、ガソリンの酸化による酸敗ガソリンの問題の発生に伴い、耐酸敗ガソリン性にも富むダイヤフラムが要請されている。

しかし、従来のダイヤフラム、及びオリング等のバックリング類は、上述の種々の要求性能を満足するものの耐酸敗ガソリン性を有していない。例えば、従来より汎用されているアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)を用いて成形されたダイヤフラムは、耐ガソリン性及びその他の性能の優れたものであるが、酸敗ガソリンにより硬化し易く、酸敗ガソリンに対してはダイヤフラムとしての機能を短期間で発揮できなくなってしまう。また、上記NBRを改質し、耐候性の向上を目的としてこれにポリ塩化ビニルを配合したゴム組成物を用いて造られるダイヤフラムも、酸

酸ガソリンに対しては、充分満足し得るものではない。

そこで、耐酸酸ガソリン性の高いゴム組成物の開発が種々行われているが、これ迄に開発されたゴム組成物の加硫物は、耐酸酸ガソリン性は高くても、必ずしもダイヤフラムとしての要求性能を充分満足するものとは云い難いものであった。例えば、耐酸酸ガソリン性を満足させるものとして、共役ジエン単位部分が少なくとも50%水素化された部分水素化不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合ゴムがあるが、この共重合ゴムは、ホース等のように、固定された状態で酸ガソリンと接触する部品の構成材としては充分に実用性を発揮するが、圧縮永久歪性に問題があるため、エンジン作動時に、常時ピストンの往復動作等に応動するように取付けられるダイヤフラムの構成材料としては不満足な点を有していた。

また、上記の部分水素化不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合ゴムの圧縮永久歪性の改良を目的としてこれを有機過酸化物架橋したゴム組成物が

— 3 —

本発明において用いられる共役ジエン単位部分が少なくとも50%水素化された部分水素化不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合ゴムとしては、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-イソブレン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-イソブレン共重合ゴム等の上記共重合ゴムの共役ジエン単位部分が少なくとも50%水素化された部分水素化共重合ゴムが挙げられるが、部分水素化アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(H-NBR)が最適である。共役ジエン単位部分の水素化が50%未満のものでは耐酸酸ガソリン性が低く、酸ガソリンに耐え得るダイヤフラムを得られない。充分な耐酸酸ガソリン性を付与させるためには、水素化率が約90~95%のものを用いるのが好ましい。

また、本発明において上記の部分水素化共重合ゴムにブレンドされるフロロシリコンゴムとしては、3, 3, 3-トリフロロプロピルメチルポリシロキサンを好適な例として挙げることができ、その使用に際しては、該ポリシロキサンに加硫

— 5 —

あるが、このゴム組成物は耐ガソリン性が劣るという欠点があり、ダイヤフラムのようにガソリンと接触する部品の構成材料としては実用上の問題がある。

本発明者は、叙上の諸点に鑑み、ダイヤフラムに要求される種々の性能を満足させるゴム組成物を提供することを目的として種々検討した結果、上述の部分水素化不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合ゴムとフロロシリコンゴムをブレンドしたゴム組成物を、架橋させて得られる架橋ゴムが、圧縮永久歪性が高く、且つ耐ガソリン性を満足させ、しかも耐寒性及び耐酸酸ガソリン性等を有していることを見だし本発明に到達した。

即ち、本発明は、共役ジエン単位部分が少なくとも50%水素化された部分水素化不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合ゴムに、フロロシリコンゴムをブレンドしてなる、ゴム組成物を提供するものである。

以下、本発明のゴム組成物について詳述する。

— 4 —

促進のためメチルビニルシロキサン単位を少量導入した生ゴムを用いるのが好ましい。

上記の部分水素化共重合ゴムと上記のフロロシリコンゴムとのブレンドの割合は、前者100重量部に対して後者25~65重量部とするのが適当である。フロロシリコンゴムのブレンド量が25重量部より少ないと、耐ガソリン性及び耐寒性の改良効果が不充分であり、また65重量部より多いと、破断強度及び耐摩耗性が低下する。

また、本発明のゴム組成物には、必要に応じて、カーボンブラック等のゴム充填剤、ポリエーテル系可塑剤等の可塑剤、酸化防止剤等、各種の添加剤を包含させることができる。

更に、本発明のゴム組成物には、共架橋可能なポリマーであれば他のポリマーをブレンドすることも可能である。かかるポリマーとしては、フッ素ゴム、及びエビクロルヒドリンゴム等が挙げられる。

上述の如く、本発明のゴム組成物は、部分水素化共重合ゴムとフロロシリコンゴムとをブレンド

— 6 —

ドし、これに必要な応じ上記の他の成分をブレンドしてなるもので、これからダイアフラム等の成形品を形成するには、架橋剤として過酸化物を用いて、通常のゴム組成物と同様に架橋させれば良く、例えば、ダイアフラムを成形する場合には、所定量の架橋剤を添加混合した本発明のゴム組成物を所定の型に入れ、150～180℃下に10～30分間、約30Kg/cm<sup>2</sup>の圧力で以てプレスすれば良い。

次に、本発明のゴム組成物を架橋させた架橋ゴム、及び対照例としてH-NBRの架橋物についての種々の性能試験を示す試験例を挙げ、本発明のゴム組成物の効果を具体的に明らかにする。

#### 試験例

下記表に示す配合による、本発明品及び対照品について、JIS K 6301の試験方法に準じて常態物性、圧縮永久歪性、耐ガソリン性及び耐寒性を測定した。その結果は下記表に示す通りであった。

		対照品	本発明品
配 合	H-NBR 90% (水素化度90%) * (1)	重量部 100	重量部 100
	フロロシリコンゴム * (2)		30
	ステアリン酸	1	1
	酸化亜鉛	2	2
	酸化マグネシウム	7	7
	SRFカーボン	30	30
	ポリエーテル系可塑剤 * (3)	10	10
合	トリアリルイソシアヌ レート * (4)	1.5	1.5
	2,5-ジメチル-2,5-ジ ニトロヘキサ ン * (5)	2	2
常 態 物 性	100%引張応力 (Kg/cm <sup>2</sup> )	14	19
	引張強さ (Kg/cm <sup>2</sup> )	250	191
	伸び (%)	690	450
	かたさ (Hs)	58	61
* (6)	圧縮永久歪率 (%) (120℃×72hr)	26	30
	体積変化率 (%) (Pue) 100℃×70hr * (7)	+84.3	+59.7
耐 寒 性	ゲーマンねじり試験 T2 (℃)	-22	-27
	T5 (℃)	-27	-32

— 7 —

— 8 —

- 注：\* (1) KN2010 (日本ゼオン製)  
 \* (2) FE251U (信越化学製)  
 \* (3) RS700 (アデカ・アークス製)  
 \* (4) TAIC (日本化成製)  
 \* (5) パーヘキサ-2, 5B (日本油脂製)  
 \* (6) 圧縮永久歪性 (25%圧縮)  
 \* (7) 耐ガソリン性  
 \* (8) Puel D組成 (容積比)  
 トルエン：イソオクタン＝6：4

上記表に示す結果から次のことが判る。

対照品は、圧縮永久歪性を有しているが、耐ガソリン性が劣悪であり、ダイアフラム等のようにガソリンと接触する部品の構成材料としては実用上の問題があることを示しているのに対し、本発明品は、対照品と同程度の圧縮永久歪性を有しており、且つ耐ガソリン性及び耐寒性において対照品より著しく優れており、ダイアフラム等のようにガソリンと接触する部品の構成材料としての種々の要求性能を満足するものであることを示して

いる。

叙上の如く、本発明のゴム組成物は、共役ジエン単位部分が少なくとも50%水素化された部分水素化不飽和ニトリル-共役ジエン系共重合ゴムとフロロシリコンゴムとのブレンド物であり、架橋することにより、圧縮永久歪性が高く、且つ耐ガソリン性及び耐寒性に優れ、しかも耐酸敗ガソリン性を有する架橋ゴムとなるものであるから、特にダイアフラムの構成材料として好適なものである。

特許出願人

藤倉ゴム工業株式会社

代理人弁理士

羽 島



— 9 —

— 10 —

手 続 補 正 書

昭和59年 2月 19日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

特願昭58-249825号

2. 発明の名称

ゴ ム 組 成 物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(517) 藤倉ゴム工業株式会社

4. 代 理 人

東京都港区赤坂九丁目6番29号

パシフィック乃木坂601号

⑩107 番03(479)25

(7653) 弁理士 羽 島 修



5. 補正命令の日付

自発補正(出願日から1年3ヶ月以内の補正)

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄。

7. 補正の内容

(1)第8頁4行の「90%」を「95%」と補正。



PAT-NO: JP360141738A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60141738 A  
TITLE: RUBBER COMPOSITION  
PUBN-DATE: July 26, 1985

INVENTOR-INFORMATION:  
NAME  
HOTTA, TORU

ASSIGNEE-INFORMATION:  
NAME COUNTRY  
FUJIKURA RUBBER LTD N/A

APPL-NO: JP58249825  
APPL-DATE: December 29, 1983

INT-CL (IPC): C08L009/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a rubber composition of low compression set and high (rancid) gasoline resistance, suitable as a base for diaphragm, by blending partially hydrogenated unsaturated nitrile-conjugated diene copolymer rubber with fluorosilicone rubber.

CONSTITUTION: The objective composition can be obtained by incorporating (A) 100pts.wt. of a partially-hydrogenated unsaturated nitrile-conjugated diene copolymer rubber with its conjugated diene unit hydrogenated as much as  $\geq 50\%$ , preferably,  $90\sim 95\%$  hydrogenated acrylonitrile-butadiene copolymer rubber with (B)  $25\sim 65$ pts.wt. of a fluorosilicone rubber, pref. 3,3,3-trifluoropropylmethylpolysiloxane. The component (B) is preferably combined with raw rubber into which a small amount of methylvinylsiloxane unit for the curing promotion has been introduced. For manufacturing diaphragm, said composition is pressed, using an organic peroxide, at  $150\sim 180^{\circ}\text{C}$  for  $10\sim 30$ min. under a pressure ca.  $30\text{kg/cm}^2$  to effect crosslinking.

COPYRIGHT: (C) 1985, JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1986-044431

DERWENT-WEEK: 198607

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Gasoline-resistant rubber compsns. for diaphragm materials - comprise partially hydrogenated unsatd. nitrile-conjugated diene! copolymer rubber and fluoro-silicone rubber

PATENT-ASSIGNEE: FUJIKURA RUBBER WORKS LTD[FUJR]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0249825 (December 29, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES
MAIN-IPC			
JP 60141738 A	July 26, 1985	N/A	004 N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 60141738A	N/A	1983JP-0249825	December 29, 1983

INT-CL (IPC): C08L009/02, C08L083/08

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60141738A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. comprises (a) partially hydrogenated unsatd. nitrile-conjugated diene copolymer rubber in which at least 50% of the conjugated diene unit is hydrogenated and (b) fluorosilicone rubber.

Examples of (a) are partially hydrogenated acrylonitrile-butadiene copolymer rubber, acrylonitrile-isoprene copolymer rubber and acrylonitrile-butadiene-isoprene copolymer rubber. Pref. example of (b) is 3,3,3-trifluoro propylmethyl-polysiloxane. Wt. ratio of (a) to (b) is 100:25-65.

ADVANTAGE - After crosslinking, the compsn. may form a rubber prod. having good permanent compression set, gasoline-resistance, cold-resistance and degraded gasoline-resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: GASOLINE RESISTANCE RUBBER COMPOSITION DIAPHRAGM MATERIAL COMPRISE HYDROGENATION UNSATURATED NITRILE CONJUGATE POLYDIENE COPOLYMER RUBBER FLUORO SILICONE RUBBER

DERWENT-CLASS: A12 A26

CPI-CODES: A04-B01B; A04-D03A; A06-A00B; A07-A04F; A10-E13; A12-H07;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0122U; 0733U ; 1510U ; 1520U ; 5085U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0009 0037 0210 0218 0222 0224 0057 0183 0226 0231 0368 0376 0377  
3170 1060 1095 1096 1102 1103 1239 1279 1306 1906 2011 2020 2198 2217 2218 2220  
2235 2293 2300 2302 2315 2493 2579 2608 2620 2628 2635 2670 2732 3284  
Multipunch Codes: 014 02& 032 034 04- 040 05- 06- 062 064 072 074 075 076 08-  
10- 117 122 123 135 137 147 15- 18& 225 229 231 248 266 267 27& 28& 299 307 308  
310 311 314 315 341 351 359 38- 44& 473 48- 504 53& 541 548 551 557 559 560 566  
567 573 575 58- 583 623 624 625 629 654 721

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-018577